

A PROCESS FOR PREPARING A POLYESTER**Publication number:** JP51140992**Publication date:** 1976-12-04**Inventor:** KURATSUJI TAKATOSHI; URASAKI TAKANORI;
FUNAKOSHI WATARU**Applicant:** TEIJIN LTD**Classification:****- International:** C08G63/00; B01J21/06; C08G63/82; C08G63/00;
B01J21/00; (IPC1-7): B01J21/06; C08G63/22;
C08G63/34**- european:****Application number:** JP19750064084 19750530**Priority number(s):** JP19750064084 19750530**Report a data error here****Abstract of JP51140992****- PURPOSE:** To prepare polytrimethylene terephthalate having high softening point by easier exchange process at a higher reaction rate.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



特許願
(2,000円)

特許願

昭和50年5月30日

特許庁長官

1. 発明の名称
ポリエスチルの製造法

2. 発明者

イワタニシオゾマ
山口県岩国市尾津町1丁目28の2
倉辺幸俊
(ほか2名)

3. 特許出願人
大阪市東区南本町1丁目11番地
(300) 帝人株式会社
代表者 大原智三

4. 代理人
東京都千代田区内幸町2丁目1番1号
(飯野ビル)

帝人株式会社
(7726)弁理士前田純
通話先 (06) 4481-1100

5. 添附書類の目録

(1) 明細書 1通
(2) 委任状 1通
(3) 領書副本 1通



明細書

1. 発明の名称

ポリエスチルの製造法

2. 特許請求の範囲

テレフタル酸の低級アルキルエスチルとトリメチレングリコールを中心とするグリコール成分とするポリエスチルをエスチル交換法により製造するに際し、チタン化合物の存在下で該低級アルキルエスチルと該グリコール成分とのモル比を1:1.2~1.8としてエスチル交換反応及び重縮合反応を行うことを特徴とするポリエスチルの製造法。

3. 発明の詳細な説明

本発明はトリメチレンテレフタレートを中心とする繰返し単位とするポリエスチルの製造法に関するものである。本発明の目的は、軟化点の高いポリトリメチレンテレフタレートをエスチル交換法により迅速に製造することにある。

従来のポリエチレンテレフタレートのエスチ

⑯ 日本国特許庁

公開特許公報

⑪特開昭 51-140992

⑬公開日 昭51.(1976)12.4

⑭特願昭 50-64084

⑮出願日 昭50.(1975)5.30

審査請求 未請求 (全4頁)

庁内整理番号 65184A

6P11 4F 722P 4A

6P11 4F

6P11 4F

⑯日本分類

26(1)D/2

26(1)D/101.2/1

26(1)D/101.1

13(P)G/1

13(P)F/2

⑮Int.CI²

C08G 63/22

C08G 63/341

B01J 21/06

ル交換法は、先ず低重合体を生成せしめ、次いで縮合することによってポリマーを得る方法が採用されている。このエスチル交換法はテレフタル酸の低級アルキルエスチル、特にジメチルエスチルとエチレングリコールとの反応性、オリゴマーの触点等の關係から、低重合体の組成ができるだけモノマーに近づけ、しかも未反応のメチル末端が存在すると縮合反応が起りにくいので、できるだけ多量のエチレングリコールを存在させる必要がある。このため、原料の仕込み割合はエチレングリコール/ジメチルテレフタレートのモル比を約1.8以上、通常2.1以上で行なっている。

本発明者はトリメチレングリコールからのテレフタレートポリエスチルの製造法を検討したところ、従来のポリエチレンテレフタレートの製造の際には全く予想できなかつた現象を見い出した。これらは、

①グリコール/ジメチルテレフタレートのモル比は1.8以下でも充分にエスチル交換が進み、

しかも後の縮合反応もスムーズに行われるこ
と。

②このモル比が1.8を超えると、逆に反応速度
は遅くなり、しかもポリマーの軟化点が低下
すること。

である。

ポリトリメチレンテレフタレートはポリエチ
レンテレフタレートとの場合とは異なつたエス
テル交換反応及び縮合反応を示すものである。

一般にアルキレンテレフタレートポリエステ
ルの重合についてはダイクソン、グインフィー
ルド研究により公知である。特開昭60-58262
号一公報にはアルキレングリコールとテレフタ
ル酸とのモル比は1.5以上で反応することが記
載されている。しかし、反応速度やこれらポリ
エステルの軟化点に関する記載は全くなく、工
業的実用性は不明である。トリメチレングリコ
ールが他のアルキレングリコールと全く異なる反
応を呈することは知られていない。

特公昭60-108号公報及び特公昭

特開昭51-140992(2)
60-21256号公報にはトリメチレングリ
コールとジメチルテレフタレートからのポリエ
ステルの製造例が記載されているが、グリコ
ールと酸成分とのモル比はいずれも2.1以上で、
ポリエチレンテレフタレートと同様の比率为
ある結果、軟化点の低いポリトリメチレンテレ
フタレートしか得られていない。

本発明はポリトリメチレンテレフタレートを
迅速に得ることを工業的に解決できたものであ
る。

しかも、従来の低い軟化点の問題を解決し、
実用的価値の高いポリトリメチレンテレフタレ
ートを得ることができた発明である。

即ち、本発明は、テレフタル酸を主たる酸成
分とし、トリメチレングリコールを主たるグリ
コール成分とするポリエステルをエステル交換
法によって製造するに際し、チタン化合物の存
在下で酸成分の低級アルキルエステルとグリ
コール成分とのモル比を1:1.2~1.8として
エステル交換反応及び縮合反応を行うことを

特徴とするポリエステルの製造法である。

本発明に於て、「ポリエステル」とはテレフ
タル酸を主たる酸成分とし、トリメチレングリ
コールを主たるグリコール成分とするポリエス
テルであり、トリメチレンテレフタレート単位
を主たる繰返し単位とする。「主たる」とは、
約70モル%以上、好ましくは80モル%以上
更に好ましくは90モル%以上の成分組成をい
う。他の成分として、80モル%以下の脂肪族
ジカルボン酸、テレフタル酸以外の芳香族ジカ
ルボン酸等の酸成分、又は80モル%以下のト
リメチレングリコール以外のエチレングリコ
ール、テトラメチレングリコール等を含んでよい。

本発明に於て「低級アルキル」とは炭素数が
1~8、好ましくは1~4のアルキル基を意味
し、特にメチル基が好ましい。

本発明に於て、酸成分の低級アルキルエステ
ルとグリコール成分とのモル比は1:1.2~1.8
の範囲にする必要がある。モル比が1:1.2未
満であるとエステル交換反応が極めて遅く、又

重縮合反応も充分進まない。モル比が1:1.8
を超えるとエステル交換及び重縮合反応の速度
が遅くなる上、ポリマーの到達重合度が高くな
らないばかりか、ポリマーの軟化点が低下する
という著しい欠点がある。好ましいモル比は
1:1.25~1.65である。

本発明に於て使用する「チタン化合物」は有
機チタン化合物、例えばシユウ酸チタン酸カリ
ウム、チタン酸トラブナル、テトラブトキシ
チタン酸水素マグネシウム等である。更に無機
チタン化合物、例えば酸化チタン、フッ化チタ
ンカリウム等も適用できる。従つて、いわゆる
ポリエステルのチタン系触媒を含むものである。
しかし、他の触媒、例えばポリエチレンテレ
フタレートの場合の代表的エステル交換触媒であ
る金属の酢酸塩、例えば酢酸カルシウム、酢酸
マグネシウム等は、エステル交換反応が極めて
遅く、本発明には不適当である。これらチタン
化合物は酸成分に対し、
0.005~0.5
モル%存在せ
しめるとよい。エステル交換反応の速度や重縮
合反応の活性化を増す。

合反応の速度は特に制限はないが、エスチル交換反応温度は180°C~280°C、重結合反応温度は285~290°C、好ましくは260~280°Cである。

本発明方法によれば高軟化点(280.5°C以上)のポリトリメチレンテレフタレートが迅速に製造できる。以下実施例に於て本発明を更に詳しく具体的に述べる。実施例中、部は全て重量部を表わす。ポリマーの固有粘度は、オルソクロロフェノール溶液で85°Cにおいて測定した値から算出したものである。また、ポリマーの軟化点は、針入式ベネトロメーターで1.2°C/minで昇温し、直径8mm、重さ1.00gのプランジャーが0.5mm侵入した温度である。

特開昭51-140992(3)

実施例1~4、比較例1~8

ジメチルテレフタレート97部に第1表左欄に示した各重量部のトリメチレンクリコール、更にチタン酸アトラプタル0.084部(該成分に対して0.08モル%)を精留塔つき反応器に仕込み、160~220°Cでエスチル交換反応を行い、次いで内容物を攪拌器つき反応器に移し、250°Cで重結合反応を行つた。重結合反応は10分間常圧の後、徐々に80分間を要して8mmHgまで減圧にし、更に10分かけて0.8mmHgまで真空中を高めて反応せしめ溶融粘度が最高に到達するまで行つた。得られたポリマーの性質は第1表右欄に示した通りである。クリコールのモル比が1.2~1.8で高軟化点のポリマーが短時間で得られることがわかる。

第1表

	トリメチレン クリコール 添加(部)	トリメチレン クリコール モル比	エスチル交換反応		重結合反応		
			反応時間 (分)	交換率 (%)	高真空反応 時間(分)	到達 固有粘度	軟化点 (°C)
比較例1	4.18	1.10	150	85	800	0.65	—
実施例1	4.25	1.25	80	91	230	1.11	280.9
実施例2	5.18	1.85	70	90	220	1.16	281.8
実施例3	5.20	1.50	70	95	200	1.18	281.8
実施例4	6.65	1.75	90	99	220	1.15	280.5
比較例2	7.60	2.00	100	95	240	1.09	280.1
実施例5	8.17	2.15	110	97	260	1.00	228.5

第2表

	触媒	モル 比	エスチル交換反応		重結合反応		
			反応時間 (分)	反応率 (%)	高真空反応 時間(分)	到達固 有粘度	軟化点 (°C)
実施例5	TiCl ₄ ·2H ₂ O	0.02	100	9.6	280	110	280.8
実施例6	Mg(BTi(C ₂ H ₅) ₂) ₂	0.02	180	9.8	220	113	280.9
実施例7	K ₂ TiO(C ₂ H ₅) ₂	0.02	100	9.4	195	115	281.6
比較例6	Mn(CAC) ₂	0.04	180	9.5	890	0.75	280.0
	Sb ₂ O ₃	0.08					
実施例8	Ca(CAC) ₂	0.1	120	9.2	890	0.80	281.5
	Sb ₂ O ₃	0.08					

実施例5~7、比較例4~5

実施例8に於て(クリコールのモル比1.50)、触媒をチタン酸アトラプタルの代りに第2表左欄に示す各種触媒を用いる他は実施例3と全く同様に重合させた。得られたポリマーの軟化点は殆んど違わないが、チタン化合物以外の触媒では反応が極めて遅いことがわかる。

特許出願人 富士株式会社
代理人 井理士 前田純

6. 前記以外の発明者

イワキシヤマテマツ
山口県岩国市山手町3丁目1040 クラサキタカノリ
浦崎隆徳

イワキシオヅマツ
山口県岩国市尾津町1丁目2806 フナコシワタル
船越 一歩